

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office eur péen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 204 234
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86107077.9

(61) Int. Cl. 4: **C 08 G 63/68**
C 08 G 63/20, C 10 L 1/32

(22) Anmeldetag: 24.05.86

(30) Priorität: 01.06.85 DE 3519678

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.12.86 Patentblatt 86/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Anzinger, Hermann, Dr.
Jakob-Kneip-Strasse 146
D-4000 Düsseldorf(DE)

(72) Erfinder: von Rybinski, Wolfgang, Dr.
Johannes-Hesse-Strasse 31
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54) Polyester mit Sulfonsäuregruppen und deren Verwendung.

(57) Beschrieben werden Polyamide aus Carbonsäuredialkanolamiden und Sulfodicarbonsäuren. Bevorzugte Produkte bestehen aus den Dialkanolamiden langkettiger Carbonsäuren und Sulfobernsteinsäure. Die neuen Polyester eignen sich als Dispergiemittel, insbesondere für Kohlesuspensionen.

EP 0 204 234 A2

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 30.5.1985

Henkel KGaA
ZRF/Patente
Dr. Wi/Br

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7291 EP

"Polyester mit Sulfonsäuregruppen und deren Verwendung"

Die Erfindung betrifft Polyester auf Basis von Dialkanol-
amiden langkettiger Monocarbonsäuren als Dihydroxy-
komponente und von sulfonsäuregruppenhaltigen Dicarbon-
5 säuren als Dicarbonsäurekomponente. Die Produkte eignen
sich als Dispergiermittel und können beispielsweise
in wässrigen Kohlesuspensionen eingesetzt werden.

In vielen Bereichen der Technik besteht ein Bedürfnis,
Feststoffe zu Flüssigprodukten zu konfektionieren, um sie
10 durch Rohrleitungen zu pumpen und beliebig genau dosieren
zu können. Ein oft beschrittener Lösungsweg ist
die Herstellung von Suspensionen des Feststoffs in
Lösungsmitteln und insbesondere in Wasser. Dabei wird
ganz allgemein angestrebt, dünnflüssige, lagerstabile
15 Feststoffsuspensionen mit hohem Festkörpergehalt her-
stellen zu können. Dies gilt insbesondere bei wässrigen
Kohlesuspensionen, die einer Verbrennung zugeführt
werden, wodurch sich ein hoher Gehalt an flüssiger
Phase, also Wasser verbietet. Da Kohle-Wasser-Suspen-
20 sionen ohne weitere Zusätze im allgemeinen oberhalb von
etwa 50 Gewichtsprozent Kohle nicht mehr fließfähig
sind, werden zur Herstellung hochkonzentrierter fließ-
fähiger Kohlesuspensionen Dispergiermittel eingesetzt.
Das gebräuchlichste Dispergiermittel ist hierbei Lignin-
25 sulfonate (vergleiche hierzu M.J. Schick und J.L. Villa
in J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 60 (7) 1349 (1983)).
Auch beim Einsatz von Ligninsulfonaten treten bei
Kohlegehalten über 60 Gewichtsprozent Viskositätsprob-

...

5 leme in Abhängigkeit vom Kohletyp auf. Für schwer zu
dispergierende Kohlearten sind daher Einsatzkonzentration an Ligninsulfonat von 1 Gewichtsprozent und
mehr nötig. Es besteht daher ein Bedürfnis, Disper-
gatoren mit erhöhter Wirksamkeit zur Verfügung zu
haben, insbesondere auch solche auf einer anderen
chemischen Basis. Die neuen Dispergatoren sollen
darüber hinaus auch mit den in Kohlesuspensionen üb-
lichen Stabilisatoren wie Xanthan oder Guar verträglich
10 sein.

Polyester mit Alkylseitenketten auf Basis von Dialkanol-
amiden langkettiger Carbonsäuren als Diolkomponente
und von Dicarbonsäuren auf Basis Maleinsäure sind im
Prinzip bereits bekannt. So beschreibt die nicht vor-
15 veröffentlichte deutsche Patentanmeldung 33 45 843.9
kammartige Polyester aus Fettsäurediethanolamiden mit
8 bis 24 C-Atomen und Alkylbernsteinsäuren mit 8 bis 22
C-Atomen im Alkylrest. Die kammartigen Polyester sind
sehr hydrophobe Polymere, die sich in Öl lösen und
20 als Stockpunkterniedriger oder Kristallisationsinhibi-
toren in Mineralöl geeignet sind.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, auf Basis
von Dialkanolamiden langkettiger Carbonsäuren und von
sulfogruppenhaltigen Dicarbonsäuren neue, wasserlösliche
25 Polyester zu schaffen, die eine neue Rohstoffbasis für
Dispergiermittel darstellen. Dabei sollten insbesondere

...

Dispergiermittel bereitgestellt werden, die im Vergleich zu Ligninsulfonaten in geringeren Mengen wirksam sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung nieder viskoser Kohlesuspensionen mit hohem Feststoffgehalt und geringem Dispergiermittelgehalt.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyester mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

- 10 - Carbonsäuredialkanolamiden mit 8 bis 24 C-Atomen und bis zu 3 Doppelbindungen im Carbonsäurerest als Dihydroxykomponenten und
- Sulfodicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen als Dicarbonsäuren
- und gewünschtenfalls weitere Modifizierungsmittel
- 15 aufgebaut sind.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen sulfonsäuregruppenhaltigen Polyester als Dispergatoren mit viskositätssenkender Wirkung in wässrigen Kohlesuspensionen.

- 20 Den erfindungsgemäßen Polyestern mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen liegen als Dihydroxyverbindungen Carbonsäuredialkanolamide zugrunde. Bevorzugte Carbonsäuredialkanolamide sind die Amide aus monofunktionellen d.h. einbasigen Carbonsäuren und Dialkanolaminen mit
- 25 nicht mehr als 4 und insbesondere nicht mehr als 3 C-Atomen pro Alkanolrest. Unter den Carbonsäuredialkoholamiden sind wiederum solche bevorzugt, die sich von linearen d.h. unverzweigten aliphatischen Carbonsäuren ableiten. So sind beispielsweise die Dialkanolamide von
- 30 Fettsäuren ein besonders bevorzugter Rohstoff für die erfindungsgemäßen Polyester. In jedem Fall soll der

Carbonsäuranteil der Carbonsäuredialkanolamide zwischen 8 und 24 C-Atomen aufweisen. Bevorzugt sind Carbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen.

Die als Rohstoffe bevorzugten Fettsäuredialkanolamide
5 können sich von beliebigen Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen ableiten. Fettsäuren sind die Verseifungsprodukte von natürlichen Triglyceriden, also von pflanzlichen, tierischen oder seetierischen Ölen. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester können
10 sowohl vorgereinigte d.h. destillierte oder fraktionierte Fettsäuren eingesetzt werden als auch Fettsäuregemische wie sie nach der Verseifung von Ölen vorliegen. Verwendet werden können Fettsäuren mit einem hohen Anteil an gesättigten wie auch solche mit teilweise oder über-
15 wiegend olefinisch ungesättigtem Charakter. Geeignete Dialkanolamide basieren daher auf den Fettsäuren Hexansäure, Octansäure, Decansäure, Dodecansäure, Tetradecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure, Eikosansäure, Dokosansäure, Tetrakosansäure und/oder auf den
20 korrespondierenden ein- oder bis zu dreifach olefinisch ungesättigten Verbindungen wie sie in der Natur vorkommen.

Eine weitere geeignete Rohstoffklasse sind Dialkanolamide von linearen oder verzweigten Monocarbonsäuren,
25 die durch katalytische Oligomerisierung von Olefinen, insbesondere Ethylen und nachfolgende Funktionalisierung oder durch Addition von CO an langkettige -Olefine gewonnen worden sind.

Die in den erfindungsgemäßen Produkten eingesetzten
30 Carbonsäuredialkanolamide leiten sich von Dialkanolaminen ab, die im Alkanolteil 2 bis 4 C-Atome pro Alkanolrest ausweisen. Demzufolge sind die Carbonsäurediethanolamide und/oder die Carbonsäuredipropanolamide

...

bevorzugt.

Rohstoffe für die erfindungsgemäßen Polyester können gewonnen werden in den natürlich vorkommenden Öle wie beispielsweise Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Baumwollöl, Leinöl, Erdnußöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüßöl oder Fischöl als solche oder als Methylester mit Dialkanolaminen umgesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch bevorzugt, die genannten Öle zunächst einer katalytischen Härtung d.h. der Hydrierung der Doppelbindungen zu unterziehen. Unter den genannten Fettsäuredialkanolamiden sind solche Produkte bevorzugt, die sich von Fettsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen ableiten.

Aufgrund ihrer Herstellung erhalten Carbonsäuredialkanolamide üblicherweise als Nebenprodukte eine geringe Menge an Dialkanolaminestern. Die Menge der Ester kann spektroskopisch oder durch Titration von basischem Stickstoff bestimmt werden. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen führen die Alkanolaminester zu Störungen des regelmäßigen Aufbaus. Es ist daher bevorzugt, Carbonsäuredialkanolamide einzusetzen, die einen Gehalt an titrierbarem Aminstickstoff d.h. an Esterprodukten von weniger als 5 mol-%, vorzugsweise von weniger als 3 mol-% und insbesondere von weniger als 1 mol-% aufweisen.

Die Dicarbonsäurekomponente der erfindungsgemäßen Polyester mit Alkylseitenketten enthält vorzugsweise eine Sulfonsäuregruppe. Derartige Dicarbonsäuren mit Sulfonsäuregruppen können entweder als solche eingesetzt werden, oder sie können durch polymeranaloge Reaktion d.h. durch Anlagerung

...

von Sulfit an olefinische Doppelbindungen hergestellt werden. Die Dicarbonsäurekomponente soll zwischen 4 und 8 C-Atomen aufweisen. Besonders geeignet ist die Sulfobernsteinsäure. Polyester mit Sulfobernsteinsäure-
5 segmenten lassen sich durch Umsetzung von Polyestern auf Basis Maleinsäure mit Disulfit, so z.B. mit Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) herstellen. Weitere geeignete Sulfo-dicarbonsäuren lassen sich aus Fumarsäure, Itaconsäure oder auch aus Tetrahydrophthalsäure gewinnen. Im letzt-
10 genannten Fall entstehen Cyclohexansulfocarbonsäuren. Die Herstellung von Sulfodicarbonsäureestern aus ungesättigten Dicarbonsäureestern ist beschrieben in den US-Patentschriften 2.028.091, 2.166.141, 2.166.142, 2.166.143, 2.166.144 und 2.166.145. Die erfindungsgemäßen
15 Polyester mit Alkylseitenketten können gewünschtenfalls weitere Modifizierungsmittel enthalten.

Als Modifizierungsmittel kommen übliche in Polyester gängige Diole, Dicarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren in Frage. Geeignete Diole sind Glykole wie Ethylenglykol, Propylen-
20 glykol oder langkettige Glykole wie sie durch Ringöffnung epoxidierter α -Olefine herstellbar sind. Weiterhin können verzweigte Diole eingesetzt werden wie beispielsweise Neopentylglykol. Modifizierungsmittel sind weiterhin auch andere Dicarbonsäuren, so beispielsweise ungesättigte
25 Dicarbonsäuren, die im Molekül vorhanden sind, wenn die Anlagerung von Sulfit nicht bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt wird. Weiterhin können auch gesättigte oder aromatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden, so beispielsweise Phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure,
30 Sebacinsäure oder auch aromatische Dicarbonsäuren wie

...

die isomeren Phthalsäuren. Als Hydroxycarbonsäuren können eingesetzt werden Glykolsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropansäure, Hydroxybutansäuren, Hydroxypentansäuren oder Hydroxyhexansäuren. Die genannten Dicarbonsäuren können
5 als solche oder auch als Anhydride zur Reaktion gebracht werden. Die Hydroxycarbonsäuren können als Ester oder auch als innere Ester d.h. als Lactone eingesetzt werden.

In jedem Fall ist die Menge an Modifizierungsmittel so zu wählen, daß 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise
10 20 Gewichtsprozent und insbesondere 5 Gewichtsprozent nicht überstiegen werden.

Die erfindungsgemäßen Produkte weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes zwischen 500 und 15 000 aus. Bevorzugt sind Produkte zwischen 1000 und 8000. Wie
15 bei Polykondensaten üblich, hat der Fachmann es in der Hand, durch die Wahl der Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen oder durch den Kondensationsgrad das Molekulargewicht zu beeinflussen. Wenngleich es im vorliegenden Fall bevorzugt sein kann, die Carbonsäuredialkanolamide und die ungesättigten Dicarbonsäuren
20 (die anschließend polymeranalog zur Sulfonsäure eingesetzt werden können) in stöchiometrischen Mengen einzusetzen, so können doch die Molverhältnisse zwischen 2 : 1 und 1 : 2 variiert werden, wobei die Produkte
25 um so kürzerkettig werden, je mehr das Molverhältnis von der Äquivalenz abweicht. Bei einem Überschuß an Carbonsäuredialkanolamiden entstehen dabei Produkte mit OH-Endgruppen, bei einem Dicarbonsäureüberschuß Produkte mit Carbonsäureendgruppen.

...

0204234

Patentanmeldung D 7231 EP - 3 -

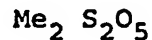
Henkel KGaA
ZRM Patente

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester mit Alkylseitenketten werden die Carbonsäuredialkanolamide nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zunächst mit ungesättigten Dicarbonsäuren oder ihren reaktiven Derivaten wie Anhydriden oder Estern umgesetzt. Dabei ist es bevorzugt, in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels zu arbeiten, welches mit Wasser ein Azeotrop bildet, durch das das Reaktionswasser entfernt wird. So kann die Veresterung in Gegenwart von Toluol oder vorzugsweise Xylol durchgeführt werden, dabei wird das Reaktionswasser mit dem Lösungsmittel abgetrennt. Zur Beschleunigung der Veresterungsreaktion können übliche Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind Säuren, wie Toluolsulfonsäure, Oxide wie zum Beispiel Diantimontrioxid oder Zinnoxid, Acetate von Übergangsmetallen wie zum Beispiel Mangan- oder Zinkacetat oder Titansäureester. Besonders geeignete Verbindungen sind zinnorganische Verbindungen, insbesondere saure zinnorganische Verbindungen. Ja nach dem gewählten Katalysator wird dabei die Veresterungsreaktion zwischen 60 ° und dem Siedepunkt des Gemisches durchgeführt. Die so entstandenen ungesättigten Polyester werden dann in einer zweiten Reaktionsstufe wie nachfolgend beschrieben zu sulfonsäuregruppenhaltigen Polyestern umgesetzt.
- 25 Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die als erste Stufe vorliegenden ungesättigten Polyester auch lösungsmittelfrei hergestellt werden. Hierzu werden die Carbonsäuredialkanolamide und die ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren reaktive Derivate, wie Anhydride oder Halbester auf Temperaturen zwischen 100 und 220 °, vorzugsweise zwischen 170 und 210 ° erhitzt und das Reaktionswasser wird im Inertgasstrom ausgetragen.

Die als erste Reaktionsstufe erhaltenen ungesättigten Polyester werden in einer zweiten Reaktionsstufe

BAD ORIGINAL

mit wässrigen Alkalimetalldisulfitlösungen bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb von 60 oder oberhalb von 80 ° umgesetzt. Geeignete Alkalimetalldisulfitlösungen sind die Natrium-, Kalium-,
5 Lithium- oder Ammoniumsalze der Formel



in der Me eines der vorgenannten Metallkationen bezeichnet.

Zur Herstellung von Kohlesuspensionen wird Steinkohle, beispielsweise solche mit einem Aschegehalt von 10 %
10 und einem Heizwert von 6500 bis 7000 kcal pro Kilogramm auf eine Teilchengröße kleiner 200 µm gemahlen und zu mehr als 50 Gewichtsprozent in einer 0,3 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Polyester oder ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze suspendiert.
15 Gewünschtenfalls können den so hergestellten Kohlesuspensionen auch noch Stabilisatoren, wie insbesondere wasserlösliche Polymere zugesetzt werden. Geeignete Stabilisatoren sind Hydroxypropylstärke, Hydroxyethylcellulose, Celluloseether mit quartärem
20 Stickstoff, Xanthan, Guar, Carboxymethylhydroxypropylguar und dergleichen. Die Stabilisatoren werden in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent eingesetzt. Kohlesuspensionen, die die erfindungsgemäßen Polyester in Mengen von
25 0,2 bis 1 Gewichtsprozent enthalten, weisen den Vorteil auf, daß sie auch bei einem Kohleanteil von über 50 und sogar über 60 % noch pumpbar und durch Rohrleitungen förderbar sind. Um diesen Effekt mit Ligninsulfonat zu erzielen, müssen weitaus höhere, im allgemeinen dreifache Mengen an Ligninsulfonat eingesetzt
30 werden.

...

BeispieleBeispiel 1

- 705 g eines Fettsäurediethanolamids (Kettenlängenverteilung: ca. 70 % C₁₂, ca. 30 % C₁₄) und 220 g Maleinsäureanhydrid wurden in 600 ml Xylol gelöst und in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider
- 5 zum Rückfluß erhitzt. Das gebildete Reaktionswasser wurde abgetrennt. Nach Beendigung der Wasserabspaltung wurde das Schleppmittel im Vakuum gezogen. Zum zurückbleibenden Kondensationsprodukt (Säurezahl um 20) wurde bei 90 °C unter
- 10 Rühren eine Lösung von 205 g Na₂S₂O₅ in 1300 ml Wasser langsam zugetropft und schließlich 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Mit fortschreitender Reaktion wurde eine homogene Lösung gebildet. Das Reaktionsprodukt konnte als solches
- 15 nach Verdünnen zur Herstellung von Kohlesuspensionen eingesetzt werden. Das mittlere Molekulargewicht M_n betrug ungefähr 3500 (dampfdruckosmetrische Bestimmung).

Beispiel 2

- 20 Es wurde eine Kohlesuspension hergestellt aus einer Kohle mit Aschegehalt von 10 %, dem Heizwert 6500 bis 7000 kcal pro Kilogramm und einer mittleren Teilchengröße von kleiner 200 µm (Proveniens UdSSR). Dazu wurde eine
- Lösung des erfindungsgemäßen Polyesters nach Beispiel 1
- 25 hergestellt und in dieser Kohle durch Rühren suspendiert. Die hergestellte Suspension enthält 0,3 Gewichtsprozent Polyester und 63 Gewichtsprozent Kohle. Sie wurde in einem Rotationsviskosimeter (Firma Contraves) bei 25 °

in einem Schergeschwindigkeitsbereich bis 200 s^{-1} auf
ihr Fließverhalten hin untersucht. In dem für die
Förderung in Rohrleitungen besonders wichtigen Bereich
zwischen 50 und 100 s^{-1} wurde beobachtet, daß die Vis-
5 kosität von 1000 mPas nicht überstiegen wurde. Ein
Vergleichsversuch mit Ligninsulfonat zeigte, daß gegen-
über dieser Substanz die Viskosität im gesamten Meß-
bereich um etwa 10% niedriger lag, obwohl nur 30
Gewichtsprozent erfindungsgemäße Polyester, bezogen
10 auf Ligninsulfonat, eingesetzt worden sind.

Patentansprüche

1. Polyester mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus
 - Carbonsäuredialkanolamiden mit 8 bis 24 C-Atomen und bis zu 3 Doppelbindungen im Carbonsäurerest als Dihydroxykomponenten und
 - Sulfodicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen als Dicarbonsäuren
 - und gewünschtenfalls weitere Modifizierungsmittelaufgebaut sind.
2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäurerest der Carbonsäuredialkanolamide unverzweigte Carbonsäuren, insbesondere Fettsäuren vorhanden sind.
3. Polyester nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäurerest der Carbonsäuredialkanolamide Fettsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen eingebaut sind.
4. Polyester nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäuredialkanolamide Carbonsäuredipropanolamide und/oder Carbonsäurediethanolamide eingebaut sind.
5. Polyester nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfodicarbonsäuren Sulfobernsteinsäuren und/oder Cyclohexansulfocarbonsäure eingebaut sind.

...

0204234

Patentanmeldung D 7291 EP - 13 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

6. Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit Alkyl-
seitenketten und Sulfonsäuregruppen, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man die Carbonsäurediethanolamide
mit ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren An-
hydriden zu Polyestern kondensiert und die Re-
aktionsprodukte in Gegenwart wässriger Alkalimetall-
disulfitlösungen in die Sulfonsäureverbindungen über-
führt.
7. Verwendung der Polyester nach den Ansprüchen 1 bis
5 als Dispergiermittel.
8. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 und 7, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Polyester in Mengen von
0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent als Dispergiermittel
in wässrigen Kohlesuspensionen einsetzt.